

STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN DEN TRIHALOGENIDEN DES RHODIUMS

von

Ingo Recke

aus

Hattingen

1967



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533917_0010

STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN DEN TRIHALOGENIDEN DES RHODIUMS

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Ingo Recke

aus

Hattingen

STRIKTURUNTERSUCHUNGEN AN DEN
TRIHALOGENIDEN DES RHODIUMS

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaft-
lichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1967

Dekan: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen
2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

Das vorliegende Thema wurde in der Zeit von April 1965 bis Juni 1967 am Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg bearbeitet.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. K. Brodersen danke ich für die Anregung zur Bearbeitung des Themas dieser Arbeit wie auch für seine stete menschliche und wissenschaftliche Betreuung.

Herrn Dr. G. Thiele danke ich für seine wertvollen Ratschläge und für die Unterstützung bei den Berechnungen.

Inhaltsverzeichnis

=====

	Seite
Übersicht	7
1. Einleitung	10
2. Untersuchungen an Rhodiumhalogeniden	12
2.1 Überblick über die bisher beschriebenen Rhodiumhalogenide	12
2.2 Darstellung und Eigenschaften von Rhodium(III)-bromid und Rhodium(III)-jodid	14
2.21 Magnetische Messungen	17
2.3 Gewinnung von Einkristallen des Rhodium(III)-bromids	19
2.31 Physikalische Methoden zur Einkristallzüchtung	19
2.32 Chemische Methoden zur Einkristallzüchtung	20
2.321 Transport im offenen System	20
2.322 Transport im geschlossenen System	23
3. Untersuchungen an Einkristallen des Rhodium(III)-bromids	24
3.1 Röntgenographische Untersuchungen	24
3.11 Ermittlung der Elementarzelle von Rhodium(III)-bromid	24

3.12	Hexagonale Pseudosymmetrie der Elementarzelle	25
3.2	Strukturbestimmung	28
3.21	Bestimmung der Raumgruppe	28
3.22	Ermittlung der Atomlagen	30
3.23	Patterson-Synthese	33
3.24	Fourier-Synthese	38
3.25	Differentialsynthese	41
3.26	Atomabstände und Bindungswinkel	44
4.	Diskussion der Struktur	48
5.	Untersuchungen am Rhodium(III)-jodid	52
5.1	Indizierung der Pulveraufnahme	52
5.2	Isotypie von RhBr_3 und RhJ_3	53
6.	Experimenteller Teil	56
6.1	Darstellung der Rhodium(III)-halogenide	56
6.11	Rhodium(III)-bromid	56
6.12	Rhodium(III)-jodid	57
6.2	Analyse der Rhodium(III)-halogenide	58
6.21	Metallbestimmung	58
6.22	Halogenbestimmung	60
6.3	Magnetische Messungen	63
6.4	Dichtebestimmung	67
6.5	Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle	68

6.6	Röntgenographische Untersuchungen	70
6.61	Pulveraufnahmen	70
6.611	Debye-Scherrer-Aufnahmen	70
6.612	Guinier-Aufnahmen	71
6.62	Einkristallaufnahmen	76
6.621	Drehkristallaufnahmen	76
6.622	Weissenbergaufnahmen	79
6.623	Precessionaufnahmen	83
6.7	Intensitätsbestimmungen	85
6.8	Durchführung der Berechnungen	87
7.	Literaturverzeichnis	88

Übersicht

=====

Pulverförmiges Rhodium(III)-bromid wurde erstmalig durch eine chemische Transportreaktion zur Kristallisation gebracht. Durch geringe Mengen Brom wird es im Temperaturgefälle zur kälteren Zone transportiert und scheidet sich in dünnen, rotbraunen Blättchen ab. RhBr_3 zersetzt sich endotherm bei 800°C . Die Kristalle sind optisch zweiaxig und parallel zur Blättchenebene leicht spaltbar. Magnetische Messungen ergaben einen Diamagnetismus von $\chi_{\text{mol}}^{\text{unkor.}} = -58 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Aus Pulver- und Einkristallaufnahmen konnten die Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle ermittelt werden:

$$\begin{aligned} a &= 6,27 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 10,85 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 6,35 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \beta &= 109,0 \pm 0,1^\circ \end{aligned}$$

Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Die Röntgendichte von $5,59 \text{ g/cm}^3$ stimmt sehr gut mit der pyknometrischen Dichte von $5,56 \text{ g/cm}^3$ überein.

Die Auslöschung der Reflexe (h k l) mit $h+k = 2n+1$ erfordert eine Zentrierung der (0 0 1)-Fläche mit den möglichen Raumgruppen C_2 , C_m und C_2/m .

Zur Strukturbestimmung wurde von der Annahme ausgegangen, daß die höchstsymmetrische Raumgruppe $C_2/m - C_{2h}^3$ vorliegt.

Aus Patterson-, Fourier- und Differentialsynthesen ergaben sich für Rhodium(III)-bromid die Punktlagen:

$$4 \text{ Rh in } 4(g) \quad \pm \left[\begin{array}{ccc} 0 & y & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2}+y & 0 \end{array} \right] \\ \text{mit } y = 0,167$$

$$4 \text{ Br in } 4(i) \quad \pm \left[\begin{array}{ccc} x & 0 & z \\ \frac{1}{2}+x & 0 & z \end{array} \right] \\ \text{mit } x = 0,229 ; z = 0,224$$

$$8 \text{ Br in } 8(j) \quad \pm \left[\begin{array}{ccc} x & y & z \\ x & \bar{y} & z \\ \frac{1}{2}+x & \frac{1}{2}+y & z \\ \frac{1}{2}+x & \frac{1}{2}-y & z \end{array} \right] \\ \text{mit } x = 0,248 ; y = 0,175 ; \\ z = 0,778$$

Rhodium(III)-bromid bildet ein Schichtengitter, dessen Schichten parallel zur a-b-Ebene des monoklinen Gitters

verlaufen. Die Rhodiumionen besetzen ein Drittel der Oktaederlücken einer verzerrten, kubisch dichten Packung von Bromionen.

Pulveraufnahmen des Rhodium(III)-jodids zeigen, daß das Jodid isotyp kristallisiert. Das schwarze Pulver zerfällt endotherm bei 675°C . Es ist diamagnetisch mit $\chi_{\text{mol}}^{\text{unkor.}} = -177 \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

Die monokline Elementarzelle des Rhodium(III)-jodids mit den Abmessungen

$$\begin{aligned} a &= 6,77 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 11,72 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 6,83 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ \beta &= 109,3 \pm 0,2^{\circ} \end{aligned}$$

enthält vier Formeleinheiten. Die Röntgengichte von $6,65 \text{ g/cm}^3$ stimmt befriedigend mit der pyknometrischen Dichte von $6,40 \text{ g/cm}^3$ überein.

1. Einleitung

=====

Trihalogenide von Metallen bilden häufig Schichtengitter. Die bevorzugte Ausbildung von Schichten wird auf die starke Polarisationswirkung der Kationen zurückgeführt. Gehören die Halogenide eines Metalls dem gleichen Strukturtyp an, so ist eine zunehmende Verzerrung der Koordinationspolyeder in der Reihenfolge Chlorid, Bromid, Jodid zu erwarten. Wird die Verzerrung mit steigendem Ionenradius zu stark, so erfolgt eine Änderung der Struktur unter Herabsetzung der Koordinationszahl oder Veränderung der Verknüpfung der Koordinationspolyeder. Der Energieunterschied zwischen den verschiedenen Modifikationen kann sehr gering sein; damit wird das häufige Auftreten von Polymorphieerscheinungen bei den Halogeniden der Übergangsmetalle erklärt. So wurden in den letzten Jahren bei Ruthenium- und Iridiumtrihalogeniden 32) 17) 20) 3) mehrere Modifikationen aufgefunden, die sich in der Struktur und dem magnetischen Verhalten unterscheiden.

Eine in jüngster Zeit von BARNINGHAUSEN und HANDA 2) durchgeführte Strukturuntersuchung am Rhodium(III)-chlorid hat ergeben, daß RhCl_3 ein monoklines Schichtgitter besitzt, das mit den Gittern von $\alpha\text{-IrCl}_3$ 4) und AlCl_3 19) isotyp ist.

Im Gegensatz zum AlCl_3 bildet das Aluminium(III)-bromid ²⁵⁾ eine Struktur, die im Aufbau von der des Chlorids abweicht. Während das Chlorid ein Ionengitter bildet, kann man sich die Bromidstruktur aus Al_2Br_6 -Molekülen aufgebaut vorstellen, da die Al-Atome jeweils zwei benachbarte Tetraederlücken besetzen.

Im Anschluß an die gelungene Strukturaufklärung von RhCl_3 ²⁾ erschien es reizvoll, durch eine röntgenographische Untersuchung festzustellen, ob auch beim Übergang vom Rhodium(III)-chlorid zum Rhodium(III)-bromid eine Änderung im Bauprinzip wie bei den entsprechenden Aluminiumhalogeniden erfolgt.

2. Untersuchungen an Rhodiumhalogeniden

2.1 Überblick über die bisher beschriebenen

Rhodiumhalogenide

In der folgenden Tabelle sind die bisher bekannten Rhodiumhalogenide zusammengestellt.

Tabelle 1 Überblick über die Rhodiumhalogenide

Formel	Eigenschaften	Darstellung	Struktur	Literatur
RhF_3	rotes Pulver, beständig gegen Säuren und Basen	$\text{RhCl}_3 + \text{F}_2$ bei 500 bis 600°	rhombo- edrisch $a = 3,617 \text{ \AA}$ $\alpha = 84^\circ 48'$	10) 26) 27)
RhF_4 ($\text{RhF}_5?$)	rotbraun, hygroskopisch	$\text{RhF}_3 + \text{F}_2$ bei 500°	unbekannt	27)
RhCl ?	dunkelbraun bis kupferrot, beständig, in H_2O und Säure unlöslich	Chlorieren von Rh bei 960 bis 965°C	unbekannt	39)

Formel	Eigenschaften	Darstellung	Struktur	Literatur
RhCl_2	dunkelbraun bis kupferrot, ? beständig, in H_2O und Säure unlöslich	Chlorieren von Rh bei $960-965^\circ\text{C}$	rhombo- edrisch ?	39) 23) 11)
RhCl_3	dünne, kupfer- rote Kristal- le, in H_2O und Säure unlös- lich	Chlorieren von Rh bei 800 bis 900°C	monoklin $a = 5,95 \text{ \AA}$ $b = 10,30 \text{ \AA}$ $c = 6,03 \text{ \AA}$ $\beta = 109,2^\circ$	2) 15) 24) 39)
RhBr_3	schwarzes bis rotbraunes Pulver	Rh + Br bei 200 bis 300°	unbekannt	15) 21) 12) 14)
RhJ_3	schwarzes Pulver unlöslich	RhBr_3 $2 \text{ H}_2\text{O} + \text{KJ}$	unbekannt	13) 8)

Obwohl die Halogenide zu den besonders eingehend unter-
suchten Verbindungen gehören, zeigt die Zusammenstellung,
daß speziell über die Halogenide des Rhodiums nur wenig
bekannt geworden ist. Meist werden nur pulverförmige Pro-
dukte beschrieben, teilweise bestehen noch Unklarheiten

hinsichtlich der Zusammensetzung und der Existenzfähigkeit der Verbindungen.

Strukturell genauer untersucht wurden bisher nur das Rhodium(III)-fluorid und das Rhodium(III)-chlorid.

2.2 Darstellung und Eigenschaften von

Rhodium(III)-bromid und Rhodium(III)-jodid

Rhodium(III)-bromid bildet sich nach GUTBIER ¹⁵⁾ beim Überleiten von Brom über fein pulverisiertes Rhodium zwischen 200 und 300°C; es entstehen jedoch nur unvollständig bromierte Produkte wechselnder Zusammensetzung.

Kristallwasserhaltiges RhBr_3 wird nach GOLOUBKINE ¹²⁾ durch Erhitzen von Rhodium in einem Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Brom oder auch durch Einwirkung von HBr-Lösungen auf RhCl_3 bzw. Rhodium(III)-oxidhydrat erhalten. Rhodium(III)-jodid entsteht bei der Einwirkung von Kaliumjodid auf eine wässrige Lösung von Rhodium(III)-bromid.

Bei den Versuchen dieser Arbeit wurde RhBr_3 nach den von GUTBIER bzw. GOLOUBKINE angegebenen Verfahren her-

gestellt; jedoch wurden die Versuchsbedingungen abgewandelt (siehe Experimenteller Teil).

Rhodium(III)-jodid wurde aus RhCl_3 -Lösung durch KJ ausgefällt. Außerdem erfolgte die Darstellung von RhJ_3 aus den Elementen im Bombenrohr. Das Rhodium(III)-jodid fiel als schwarzes Pulver an.

Die wasserfreien Rhodiumhalogenide lösen sich nicht in Mineralsäuren und organischen Lösungsmitteln; dagegen werden sie von konzentrierter Natronlauge zersetzt.

Rhodium(III)-bromid bildet rotbraune, glänzende Kristallplättchen, die außerordentlich dünn sind und sich leicht biegen. Die Kristalle besitzen parallel zur Blättchen-ebene verstärkte Spaltbarkeit. Bei der konoskopischen Untersuchung ergab sich, daß RhBr_3 -Kristalle optisch zweiachsig sind; jedoch ist der optische Achsenwinkel sehr klein.

Bei der Differential-Thermoanalyse (DTA) zeigten RhBr_3 und RhJ_3 endotherme Zersetzungskurven. Während beim RhBr_3 eine scharfe Kurve resultiert, erfolgt die Zersetzung beim RhJ_3 in einem weiteren Temperaturbereich. Die Zersetzungspunkte liegen für RhBr_3 bei 800°C und für RhJ_3 bei 675°C .

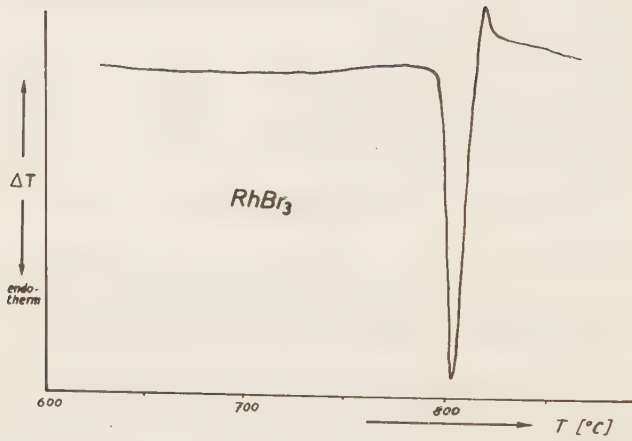


Abb. 1 Thermogramm von RhBr_3

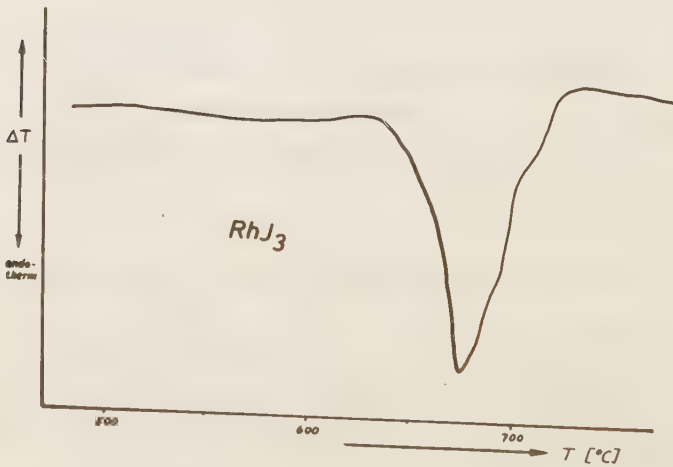


Abb. 2 Thermogramm von RhJ_3

2.21 Magnetische Messungen

Das Rh^{3+} -Ion hat die Elektronenkonfiguration $4d^6$. Für eine oktaedrische Umgebung läßt sich aus diesem Grunde Diamagnetismus erwarten. Bei den magnetischen Messungen nach der GOUYSchen Zylindermethode ¹⁶⁾ ergab sich für die Molsuszeptibilität des RhBr_3 ein Wert von

$$\chi_{\text{mol}}^{\text{unkor.}} = -57,8 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}.$$

Unter der Voraussetzung, daß nur ionische Bindungen vorliegen, berechnet sich der reine Diamagnetismus ³³⁾ zu

$$\chi_{\text{mol}} = -130 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}.$$

Für den temperaturunabhängigen VAN VLECKschen Paramagnetismus ^{36) 37) 38)} läßt sich also ein Wert von

$$\chi_{\text{VAN VLECK}} \approx 72 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$$

abschätzen.

Diamagnetismus wurde auch bei anderen Platinmetallen, so z.B. beim PdBr_2 ⁵⁾ und PdI_2 ⁵⁾ sowie beim IrCl_3 ³⁾ beobachtet.

Rhodium(III)-jodid verhält sich ebenfalls diamagnetisch. Die Molsuszeptibilität besitzt einen Wert von

$$\chi_{\text{mol}}^{\text{unkor.}} = -176,8 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}.$$

Der theoretische Wert aus den ionischen Suszeptibilitäten beträgt

$$\chi_{\text{mol}} = -178 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}.$$

Der erhaltene Meßwert entspricht dem für ionogene Bindungen zu erwartenden.

2.3 Gewinnung von Einkristallen des Rhodium(III)-bromids

2.31 Physikalische Methoden zur Einkristallzüchtung

Für röntgenographische Strukturuntersuchungen benötigt man wohlausgebildete Einkristalle, denn nur diese sind für die Anfertigung von Drehkristall-, Weissenberg- und Precessionsaufnahmen brauchbar. Zu diesem Zweck besonders geeignet sind Einkristalle von etwa 0,1 bis 0,2 mm Größe.

Kristalle mit gut geordnetem Kristallgitter lassen sich nach verschiedenen Methoden erhalten. Das am häufigsten benutzte Verfahren ist die Kristallzüchtung aus einer übersättigten Salzlösung oder Schmelze.

Diese Arbeitsweise läßt sich für die Herstellung von Einkristallen des Rhodium(III)-bromids nicht anwenden, da für diese Substanz kein Lösungsmittel bekannt ist. Auch aus einer RhBr_3 -Schmelze lassen sich keine Einkristalle gewinnen, da sich das Rhodium(III)-bromid thermisch zersetzt, bevor sein Schmelzpunkt erreicht ist.

Eine weitere Möglichkeit, ein Kristallwachstum zu erreichen, besteht in der Temperung.

In einer Reihe von Versuchen wurde pulverförmiges Rhodium(III)-bromid bzw. -jodid mehrere Tage lang unter Stickstoff auf Temperaturen zwischen 300°C und 600°C erhitzt. Diese Temperung führte zwar bei zunächst röntgenamorph angefallenen Produkten zu besseren Ordnungszuständen, so daß sich Debye-Scherrer-Aufnahmen anfertigen ließen; Einkristalle der gewünschten Größe wurden jedoch in keinem Falle erhalten.

Das aussichtsreichste Verfahren, Rhodiumhalogenideinkristalle zu erhalten, besteht in der Anwendung von chemischen Transportreaktionen ²⁹⁾.

Es gelang, Rhodium(III)-bromidpulver sowohl nach der Strömungsmethode als auch nach der Diffusionsmethode zur Kristallisation zu bringen. Der Stofftransport erfolgte von der heißeren Zone zur kälteren; er verläuft daher als endotherme Reaktion.

2.32 Chemische Methoden zur Einkristallzüchtung

2.321 Transport im offenen System

Feingepulvertes Rhodium(III)-bromid, das in einem Keramikschiffchen lag, wurde in einem Quarzrohr von 20 mm Durchmesser auf 850°C erhitzt. Über das zu transportierende Bromid wurde Brom nach der Mitführungsmethode

geleitet. Als Trägergas diente Stickstoff, der zuvor über BTS-Katalysator und Phosphorpentoxid gereinigt worden war und sich beim Durchströmen von zwei mit Brom gefüllten Fallen mit Brom sättigte.

Brom wurde als Transportmittel gewählt, um eine Verunreinigung der transportierten Kristalle durch Fremdatome zu vermeiden.

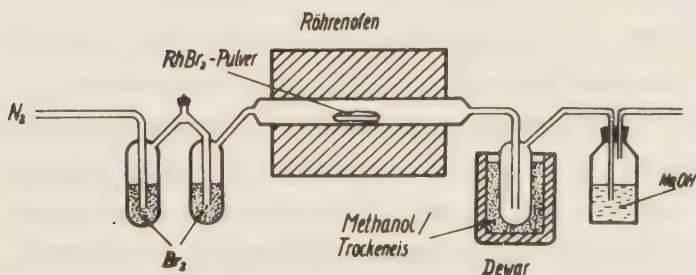


Abb. 3 Versuchsanordnung zur Darstellung von Einkristallen im offenen System

Das mitgeführte Brom wurde am Ende der Apparatur durch eine Kältemischung aus Trockeneis und Methanol wieder ausgefroren. Pro Stunde strömten etwa sechs bis acht Liter des Gasgemisches über den Bodenkörper.

Bei der gewählten Strömungsanordnung diente das natürliche Temperaturgefälle des Ofens (ungefähr 80°C) zum Bodenkörpertransport.

Das transportierte Rhodium(III)-bromid schied sich in der kälteren Zone des Quarzrohres in Form von kleinen Blättchen ab. Im Temperaturbereich von 500°C bis 1000°C wurden zahlreiche Transportversuche vorgenommen. Es ergab sich, daß Größe und Ausbildung der Kristalle sehr stark von der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit beeinflußt werden. Bei vorgegebener Strömungsgeschwindigkeit erfolgt unterhalb von 700°C kein merkbarer Transport. Erst oberhalb von 800°C steigt die transportierte Menge stark an.

Weiterer Temperaturanstieg bewirkte zwar einen stärkeren Transport pro Zeiteinheit, doch waren die Kristalle stark verwachsen und verästelt. Auch eine wesentliche Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit des Brom-Stickstoffstromes veranlaßte eine schlechtere Ausbildung der Kristalle.

Pulveraufnahmen von den erhaltenen Kristallen zeigten das gleiche Interferenzmuster wie das Ausgangsmaterial. Aus den Pulveraufnahmen ergab sich in keinem Falle ein Hinweis auf weitere Modifikationen des Rhodium(III)-bromids.

Die bei den Strömungsversuchen erhaltenen Kristalle erwiesen sich als nicht geeignet für Einkristalluntersuchungen. Es erschien daher die Verwendung eines geschlossenen Diffusions- und Konvektionssystems ²⁹⁾ günstiger.

2.322 Transport im geschlossenen System

In ausgeheizten Quarzampullen von ungefähr 15 cm Länge und 15 mm Durchmesser wurde mit Hilfe einer Abfüllvorrichtung Rhodium(III)-bromidpulver im Vakuum eingefüllt. Der Transport erfolgte im natürlichen Temperaturgefälle eines Rohröfens, der schräg zur Unterlage aufgestellt wurde, um die Konvektion in der Ampulle zu fördern. Nach mehrtägigem Erhitzen wurde der Ofen mit Hilfe eines Programmreglers langsam abgekühlt.

Die besten Ergebnisse wurden im Temperaturbereich von 800 bis 850°C erhalten.

3. Untersuchungen an Einkristallen des Rhodium(III)-bromids

3.1 Röntgenographische Untersuchungen

3.11 Ermittlung der Elementarzelle von Rhodium(III)-bromid

Die Kristalldaten des Rhodium(III)-bromids wurden Debye-Scherrer-, Guinier-, Drehkristall-, Weißenberg- und Precessionaufnahmen entnommen. Auswertbare Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen ergaben sich wegen der blättchenförmigen Ausbildung der Einkristalle nur, wenn um eine Achse in der Blättchenebene gedreht wurde. Justiert wurden die in Abb. 4 eingezeichneten Richtungen.

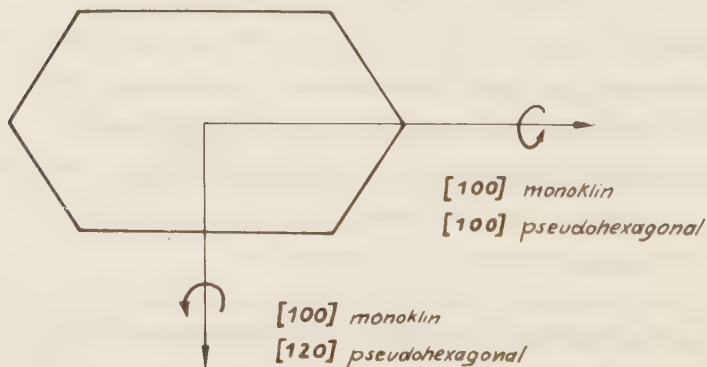


Abb. 4 Drehachse der Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen

Die Konstanten a und b der monoklinen Zelle wurden aus den Schichtlinienabständen der Drehkristalldiagramme um $[100]$ und $[010]$ berechnet. Die Auswertung der Weissenbergaufnahme der Äquatorschicht bei Drehung um $[010]$ ergab die Werte für die Gitterkonstante c und den Winkel β .

Die genaue Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte über eine Ausgleichsrechnung aus Pulveraufnahmen. Rhodium(III)-bromid besitzt eine monokline Elementarzelle mit den folgenden Konstanten:

$$\begin{aligned} a &= 6,27 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 10,86 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 6,36 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \beta &= 109,0 \pm 0,1^\circ \end{aligned}$$

3.12 Hexagonale Pseudosymmetrie der Elementarzelle

Einkristalle von RhBr_3 zeigen im äußeren Erscheinungsbild hexagonale Symmetrie. Daß entgegen der makroskopischen Symmetrie für Rhodium(III)-bromid nur eine monokline Beschreibung der Elementarzelle möglich ist, zeigen die folgenden Abschnitte.

Die makroskopisch hexagonale Symmetrie wird hervorge-

rufen durch den Aufbau nach dem Prinzip einer Kugelpackung der großen Bromanionen und die sich daraus ergebenden besonderen Abmessungen der monoklinen Elementarzelle. Betrachtet man das Verhältnis der Gitterkonstanten a und b zueinander, so findet man:

$$a : b = 1 : \sqrt{3}$$

Dieser spezielle Zusammenhang erlaubt die Konstruktion einer primitiv hexagonalen Basisfläche.

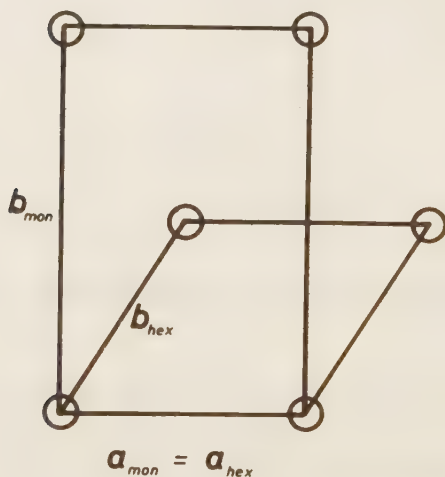


Abb.5 Zusammenhang zwischen monokliner und pseudohehexagonaler Basisfläche

Die Möglichkeit, die Elementarzelle pseudohexagonal zu beschreiben, geht auch aus der Äquatoraufnahme bei Drehung um $[010]$ hervor.

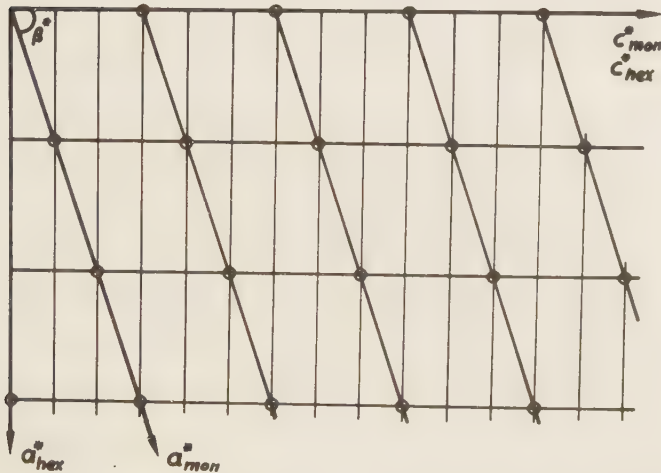


Abb. 6 Reziprokes Gitter einer Äquator-
Weissenbergaufnahme bei Drehung um $[010]$

Die Abbildung 6 veranschaulicht die Beziehungen der pseudohexagonalen zur monoklinen Zelle. Um die Punkte dieses reziproken Gitters durch ein rechtwinkliges

Achsensystem beschreiben zu können, muß die monokline c^* -Achse gedrittelt werden. Ein translatorisch identischer Punkt in der Elementarzelle wird also bei hexagonaler Aufstellung erst durch eine Verdreifachung der monoklinen c -Achse erzielt.

Die pseudohexagonalen Gitterkonstanten ergeben sich aus den Beziehungen:

$$a_{\text{hex}} = b_{\text{hex}} = a_{\text{mon}} = \frac{b_{\text{mon}}}{\sqrt{3}}$$

$$c_{\text{hex}} = \sqrt{9c_{\text{mon}}^2 - a_{\text{mon}}^2}$$

$$a_{\text{hex}} = 6,27 \text{ \AA}$$

$$c_{\text{hex}} = 18,0 \text{ \AA}$$

3.2 Strukturbestimmung

3.21 Bestimmung der Raumgruppe

Nach CROWFOOT ⁹⁾ lassen sich die verschiedenen Interferenzmuster von Weissenbergaufnahmen den elf Laue-Gruppen zuordnen.

Beim Rhodium(III)-bromid zeigen die Aufnahmen um $[010]$, daß die Achse $[010]$ zweizählig ist; für

Rhodium(III)-bromid ist aus diesem Grunde die trikliner Laue-Gruppe $P\bar{1}$ auszuschneiden. Somit ergibt sich eindeutig die Laue-Symmetrie $2/m$ mit den drei monoklinen Klassen m , 2 und $2/m$.

Die Raumgruppe wurde aus den systematischen Auslöschungen der Reflexe mehrerer Schichtlinien von Weissenbergaufnahmen um $[100]$ und $[010]$ gewonnen.

Es zeigte sich, daß die Weissenbergaufnahmen der 0. und 2. Schichtlinie sowie der 1. und 3. Schichtlinie den gleichen Aufbau besitzen. Dieser Befund ließ auf eine Zentrierung der c -Fläche mit der integralen Auslöschung $h + k = 2n$ schließen.

Die gesetzmäßigen Auslöschungen ergaben für das Rhodium(III)-bromid die folgende Ebenenstatistik.

Es treten auf:

$$1. \ h \ k \ l \quad \text{mit} \quad h + k = 2n$$

$$2. \ h \ k \ 0 \quad \text{mit} \quad h + k = 2n$$

$$3. \ 0 \ k \ l \quad \text{mit} \quad k \quad \neq \ 2n$$

$$4. \ h \ 0 \ l \quad \text{mit} \quad h \quad = \ 2n$$

Die vorliegenden Auslöschungsgesetze sind charakteristisch für die monoklinen Raumgruppen $C2$, Cm und $C2/m$.

Eine Unterscheidung zwischen diesen Raumgruppen ist röntgenographisch nicht möglich.

In Anlehnung an Strukturuntersuchungen an ähnlich aufgebauten Halogeniden des Typs $AX_3^{2)4)19)}$ wurde eine Berechnung im Rahmen der höchstsymmetrischen Raumgruppe $C 2/m - C_{2h}^3$ durchgeführt.

3.22 Ermittlung der Atomlagen

Zur Ermittlung der Atomparameter wurden die relativen Intensitäten der Reflexe von Weissenberg- und Precessionsaufnahmen bestimmt. Ausgewertet wurden Weissenbergdiagramme bei Drehung um $[100]$ bis zur dritten Schicht und bei Drehung um $[010]$ bis zur ersten Schicht, sowie die Äquatorschichtlinie einer Precessionaufnahme mit $[010]$ als Präzessionsachse.

Die Intensität I von Röntgeninterferenzen läßt sich durch die folgende Gleichung erfassen:

$$I = \alpha \cdot L \cdot P \cdot G \cdot T \cdot H \cdot A \cdot F^2$$

Es bedeuten:

- α = Proportionalitätsfaktor
- L = Lorenzfaktor
- P = Polarisationsfaktor
- G = Geometrischer Faktor
- T = Temperaturfaktor
- H = Flächenhäufigkeit
- A = Absorptionsfaktor
- F = Strukturfaktor

Der Proportionalitätsfaktor α stellt den Zusammenhang zwischen relativen und den absoluten Intensitäten dar. Er ergibt sich aus der Gleichung

$$\alpha = \frac{\sum |F_c|}{\sum |F_o|}$$

und wurde zusammen mit dem winkelabhängigen Faktor LPG mit Hilfe spezieller Programme ³⁰⁾ auf dem Digitalrechner "ZUSE Z 23" des Mathematischen Instituts der Universität Erlangen-Nürnberg berechnet.

Der Temperaturfaktor T berücksichtigt die Intensitätsschwächung infolge thermischer Schwingungen der Atome. Experimentell ist der Temperaturfaktor nur sehr schwer bestimmbar. Es hat sich aber als nützlich erwiesen, einen künstlichen Temperaturfaktor

$$T = \exp \cdot \left(\frac{-B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)$$

zu benutzen, um Abbrucheffekte bei Patterson- und Fouriersynthesen zu vermeiden. Bei den Berechnungen wurde für B der Wert 3 eingesetzt.

Der Flächenhäufigkeitsfaktor H ist für Weissenberg- und Precessionaufnahmen gleich 1; für die Pulveraufnahmen monokliner Systeme beträgt H im allgemeinen 4, nur die Reflexe (h 0 l), (h 0 0), (0 k 0) und (0 0 l) besitzen die Flächenhäufigkeit 2 ²⁸⁾.

Der Absorptionsfaktor A erfaßt die Intensitätsverluste, die die Strahlung beim Durchdringen des Kristalls erfährt. Eine exakte Bestimmung der Absorption bei Schichtengittern erfordert wegen der blättchenförmigen Gestalt der Kristalle langwierige Rechnungen. Der Einfluß der Absorption wird gering, wenn besonders kleine Kristalle mit fast nadelförmiger Gestalt röntgenographisch untersucht werden. Der Versuch einer Korrektur der Intensitäten über Pulveraufnahmen erschien wegen der zahlreichen Koinzidenzen von Linien wenig aussichtsreich. Im Rahmen dieser Arbeit konnte deshalb eine Absorptionskorrektur nicht vorgenommen werden.

Die Intensität $I(h\ k\ l)$ der Röntgeninterferenzen $(h\ k\ l)$ ist dem Quadrat der zugehörigen Strukturfaktoren $F(h\ k\ l)$ proportional.

Die Strukturfaktoren selbst ergeben sich durch Vektoraddition der Streuwellenamplituden sämtlicher in der Elementarzelle von RhBr_3 vorhandenen Atome.

Aus den Intensitäten ist nur der absolute Betrag $|F(h\ k\ l)|$ zugänglich.

3.23 Patterson-Synthese

Eine Patterson-Synthese ermöglicht es, aus den direkt zugänglichen $F^2(h\ k\ l)$ -Werten die Atomabstände in einer Kristallstruktur zu ermitteln. Für eine Patterson-Synthese gilt die folgende Reihenentwicklung:

$$P_{(uvw)} = \frac{1}{V^2} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F_{(hkl)}|^2 \cdot \cos 2\pi (hu + kv + lw)$$

Da die Parameterbestimmung nur mit Hilfe zweidimensionaler Rechnungen durchgeführt wurde, erfolgte die Berechnung (z.B. für eine Projektion auf (1 0 0)) nach der vereinfachten Beziehung:

$$P_{(vw)} = \frac{1}{A^2} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F_{(h0l)}|^2 \cdot \cos 2\pi (kv + lw)$$

A steht für den Flächeninhalt der Elementarfläche (1 0 0).

Der Abstand zwischen zwei Atomen entspricht dem Betrag des Vektors vom Koordinatenursprung zum entsprechenden Maximum der Funktion $P_{(uvw)}$. Es gilt:

$$u = x - x_1$$

$$v = y - y_1$$

$$w = z - z_1$$

Die Höhe eines Patterson-Maximums ist der Häufigkeit des Vektors und dem Produkt der streuenden Kräfte proportional.

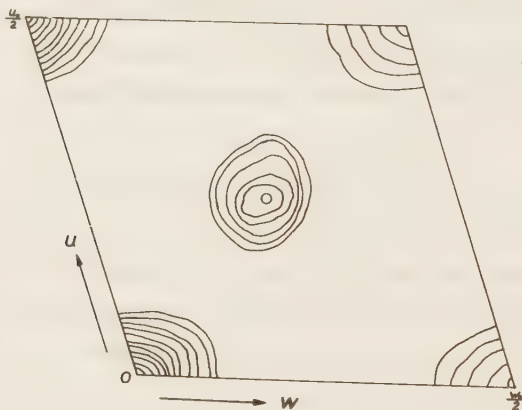


Abb. 7 Zweidimensionale Pattersonprojektion auf (010)

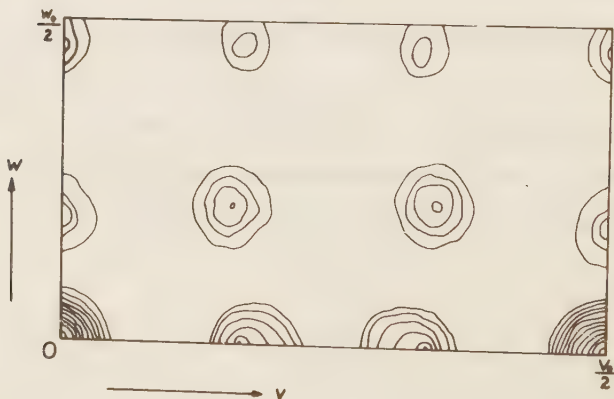


Abb. 8 Zweidimensionale Pattersonprojektion auf (100)

Da die Elementarzelle vier Metall- und zwölf Bromatome enthält, waren 256 Vektoren zu erwarten. Von diesen müssen mindestens 16 Vektoren auf $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ und $\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix}$ liegen. Von den restlichen 240 Vektoren sind 12 Rh-Rh, 132 Br-Br- und 96 Rh-Br-Vektoren zu erwarten.

Eine Zuordnung sämtlicher Vektoren gelang für die Raumgruppe $C2/m - C_{2h}^3$ ¹⁸⁾ mit folgendem Modell:

$$4 \text{ Rh in } 4 \text{ (g)} \quad \pm \begin{bmatrix} 0 & y & 0 & ; & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix}$$

$$\text{mit } y = \frac{1}{6}$$

$$4 \text{ Br in } 4 \text{ (i)} \quad \pm \begin{bmatrix} x & 0 & z & ; & \frac{1}{2} + x & 0 & z \end{bmatrix}$$

$$\text{mit } x = 0,22 ;$$

$$z = 0,21$$

$$4 \text{ Br in } 8 \text{ (j)} \quad \pm \begin{bmatrix} x & y & z & ; & x & \bar{y} & z & ; \\ \frac{1}{2} + x & \frac{1}{2} + y & z & ; \\ \frac{1}{2} + x & \frac{1}{2} - y & z \end{bmatrix}$$

$$\text{mit } x = 0,25 ;$$

$$y = 0,18 ;$$

$$z = 0,75 .$$

Tabelle 2 Auswertung der Pattersonprojektion auf (010)

Koordinaten		Höhe der Maxima	Vektor
u	w		
0	0	3848	Rh - Rh
0,5	0	3848	Rh - Rh
0,25	0,25	1744	Rh - Br
0,75	0,25	1744	Rh - Br
0,75	0,75	1744	Rh - Br
0,25	0,75	1744	Rh - Br
0	0,5	1551	Rh - Rh
0,5	0,5	1551	Rh - Rh

Tabelle 3 Auswertung der Pattersonprojektion auf (100)

Koordinaten		Höhe der Maxima	Vektor
v	w		
0	0	5406	Rh - Rh
0,17	0	3026	Rh - Rh
0,33	0	3026	Rh - Rh
0,5	0	5406	Rh - Rh
0,67	0	3026	Rh - Rh
0,83	0	3026	Rh - Rh
0	0,21	1847	Rh - Br
0,17	0,21	2024	Rh - Br
0,33	0,21	1996	Rh - Br
0,5	0,21	1847	Rh - Br
0,67	0,21	2024	Rh - Br
0,83	0,21	1996	Rh - Br

Koordinaten		Höhe der Maxima	Vektor
v	w		
0	0,79	1847	Rh - Br
0,17	0,79	2024	Rh - Br
0,33	0,79	1996	Rh - Br
0,5	0,79	1847	Rh - Br
0,67	0,79	2024	Rh - Br
0,83	0,79	1996	Rh - Br
0	0,43	1424	Br - Br
0,17	0,43	1095	Br - Br
0,33	0,43	1139	Br - Br
0,5	0,43	1424	Br - Br
0,67	0,43	1095	Br - Br
0,83	0,43	1139	Br - Br
0	0,57	1424	Br - Br
0,17	0,57	1095	Br - Br
0,33	0,57	1139	Br - Br
0,5	0,57	1424	Br - Br
0,67	0,57	1095	Br - Br
0,83	0,57	1139	Br - Br

3.24 Fourier-Synthese

Eine Fourier-Synthese ²²⁾ erfaßt Kristallstrukturen als periodische Verteilung der Elektronendichte ρ . Atom-
schwerpunkte ergeben sich aus den Maxima der Elektro-
nendichtefunktion. Die Elektronendichte läßt sich durch
die folgende Reihe darstellen:

$$\rho_{(xyz)} = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F_{(hkl)}| \cdot \cos [2\pi(hx+ky+lz) - \alpha_{(hkl)}]$$

V = Volumen der Elementarzelle

α = Phase der Strukturamplitude $F_{(hkl)}$

Berechnet wurden zweidimensionale Projektionen
auf (100) und (010).

Da die Struktur ein Symmetriezentrum besitzt, ver-
einfacht sich die Gleichung für die Elektronendichte.

Für eine Projektion auf (100) gilt:

$$\rho_{(yz)} = \frac{1}{A} \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{l=0}^{+\infty} |F_{(0kl)}| \cdot \cos 2\pi(ky+lz)$$

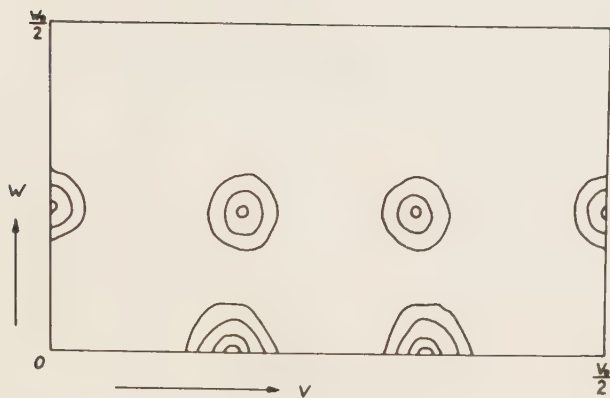


Abb. 9 Projektion der Elektronendichte auf (100)

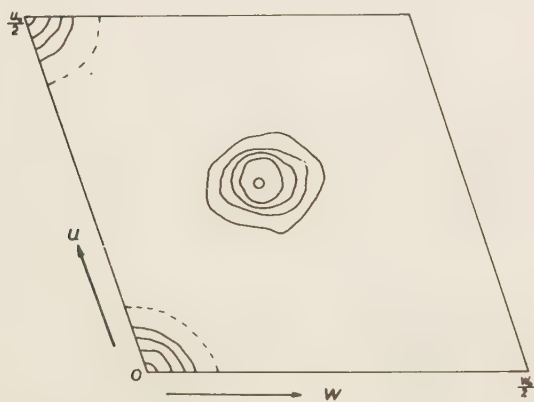


Abb. 10 Projektion der Elektronendichte auf (010)

In den Abbildungen 9 und 10 sind zwei Fourierprojektionen der Struktur des RhBr_3 längs $[100]$ und $[010]$ zu sehen. Die Projektionen zeigen runde Maxima ohne Hinweise auf größere Abbrucheffekte und eine gute Auflösung.

3.25 Differentialsynthese

Die Verfeinerung der aus den Pattersonsynthesen erhaltenen Atomkoordinaten erfolgte über Differentialsynthesen 31) 34). Es werden dabei die vorgegebenen Atomlagen derart verändert, daß der Unterschied zwischen den beobachteten und den Neuberechneten $F_{(hkl)}$ -Werten minimal wird. Zur Kontrolle wird nach jeder Koordinatenveränderung der Zuverlässigkeitswert R berechnet. Für R gilt:

$$R = \frac{\sum [|F_o| - |F_c|]}{\sum |F_c|}$$

Die verfeinerten Koordinaten für $RhBr_3$ sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

	x	y	z
Rh 4(g)	0	0,167	0
Br 4(i)	0,229	0	0,224
Br 4(j)	0,248	0,175	0,778

Die Zuverlässigkeitswerte R betragen für die Projektion auf (h0l) $R_{(h0l)} = 0,14$ und für die Projektion auf (0kl) $R_{(0kl)} = 0,16$. Die Anzahl der Reflexe ist 38 bzw. 68.

Tabelle 5 Berechnete und beobachtete Werte für $F_{(OkI)}$

h	k	l	F_c	F_o	h	k	l	F_c	F_o
0	2	0	-104	- 99	0	8	0	- 96	- 98
0	2	1	- 84	- 77	0	8	1	- 59	- 61
0	2	2	- 55	- 54	0	8	2	- 10	- 5
0	2	3	- 49	- 39	0	8	3	- 22	- 51
0	2	4	- 59	- 56	0	8	4	- 62	- 53
0	2	5	- 57	- 58	0	8	5	- 59	- 58
0	2	6	- 38	- 46					
0	2	7	- 23	- 24	0	10	0	18	48
					0	10	1	-30	-59
0	4	0	- 29	- 39	0	10	2	-88	-92
0	4	1	- 63	- 56	0	10	3	-57	-59
0	4	2	- 98	-105	0	12	0	186	172
0	4	3	- 67	- 70	0	12	1	87	84
0	4	4	- 24	- 16	0	12	2	-39	-59
0	4	5	- 28	- 24					
0	4	6	- 48	- 41					
0	6	0	378	322					
0	6	1	160	165					
0	6	2	-110	-148					
0	6	3	- 2	- 54					
0	6	4	228	156					
0	6	5	189	161					

Tabelle 6 Berechnete und beobachtete Werte von $F_{(h0l)}$

h k l	F_c	F_o	h k l	F_c	F_o
0 0 1	228	220	6 0 0	- 39	- 46
0 0 2	-163	-135	6 0 1	10	6
0 0 3	- 12	- 36	6 0 2	85	89
0 0 4	235	234	6 0 3	61	69
0 0 5	173	182	2 0 1	113	106
0 0 6	- 2	- 7	2 0 2	415	396
2 0 0	-177	-170	2 0 3	216	220
2 0 1	53	66	2 0 4	- 71	- 25
2 0 2	317	302	2 0 5	- 36	- 14
2 0 3	189	186	2 0 6	117	113
2 0 4	- 33	- 42	4 0 1	92	108
2 0 5	- 33	- 9	4 0 2	- 97	-126
2 0 6	64	68	4 0 3	24	84
4 0 0	266	259	4 0 4	203	191
4 0 1	132	88	4 0 5	138	82
4 0 2	- 51	- 59	6 0 1	59	106
4 0 3	- 15	- 9	6 0 2	152	158
4 0 4	90	94	6 0 3	77	116
4 0 5	77	85	6 0 4	-32	- 41

3.26 Atomabstände und Bindungswinkel

Die Atomabstände in der Elementarzelle wurden bis zu einer Entfernung von $6\text{\AA}$ berechnet. In der Tabelle 7 sind nur die Abstände von den unmittelbar benachbarten Atomen bis $5\text{\AA}$ aufgeführt.

Die Koordinaten der Bezugsatome lauten:

	x	y	z
Rh	0	0,167	0
Br (I)	0,229	0	0,224
Br (II)	0,248	0,175	0,778

Tabelle 7 Atomabstände

Atom	Bezugsatom	Abstand in $\text{\AA}$	Häufigkeit
Rh	Rh	3,61	3
Rh	Br (I)	2,46	2
		4,42	2
Rh	Br (II)	2,42	2
		2,44	2
		4,42	2
		4,46	2
		4,68	2

Atom	Bezugsatom	Abstand in Å	Häufigkeit
Br (I)	Br (II)	3,44	2
		3,52	2
		3,54	2
		3,79	2
		3,96	2
		4,89	2
Br (I)	Br (I)	3,32	1
		4,01	1
Br (II)	Br (II)	3,25	1
		3,48	1
		3,53	1
		3,79	1
		3,96	1
		4,89	1

Um festzustellen, in welcher Weise die ideale Packung der Bromidionen gestört ist, wurden die Winkel für die oktaedrische Umgebung eines Rhodiumatoms berechnet:

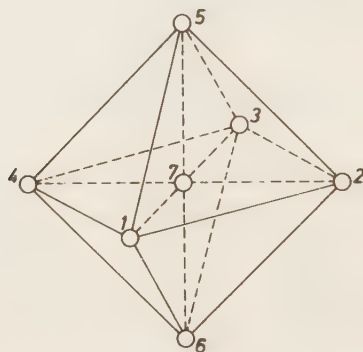


Abb. 11 Bindungswinkel der oktaedrischen Rhodiumumgebung

Die Punkte 1, 2, 5 und 6 sollen Bromidionen in der allgemeinen Lage 8(j) bedeuten; die Punkte 3 und 4 sind von Bromidionen der Punktlage 4(i) besetzt. Den Mittelpunkt nimmt ein Rhodiumion der Punktlage 4(g) ein.

Die wesentlichen Winkel sind in der Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8 Bindungswinkel

Winkel zwischen den Punkten	Größe des Winkels in Grad
1 7 3	175,86
2 7 4	175,86
5 7 6	175,90
1 7 2	91,02
1 7 4	92,04
1 7 5	93,24
1 7 6	83,88
2 7 5	83,88
2 7 6	93,24
2 7 3	92,04
3 7 5	89,91
3 7 6	93,14
3 7 4	85,08
4 7 5	93,14
4 7 6	89,91
5 7 2	83,88
1 2 3	88,60
2 3 4	91,27
4 1 2	88,60
1 6 4	63,52
1 6 3	92,28
1 6 2	61,71
1 2 5	63,15
1 4 5	60,00
1 5 3	89,18
2 5 3	63,52
2 5 4	92,28

4. Diskussion der Struktur

Das Gitter des Rhodium(III)-bromids besteht angenähert aus einer kubisch dichtesten Kugelpackung der im Vergleich zu den Rhodiumkationen sehr großen Bromanionen. Die Kationen verteilen sich auf bestimmte Oktaederlücken in der Weise, daß ein monoklines Schichtengitter entsteht. Die einzelnen Schichten liegen parallel zur a-b-Ebene, die der makroskopischen Blättchenebene entspricht.

Bei einer kubisch dichtesten Kugelpackung sind die hexagonalen Schichten mit der Stapelfolge A B C A B C aufeinandergepackt.

Beim Rhodium(III)-bromid wird zwischen jede zweite dieser Bromschichten eine bei dieser Aufstellung ebenfalls hexagonale Rhodiumschicht eingeschoben, die für sich betrachtet die Stapelfolge a b c a b c besitzt. Insgesamt ergibt sich parallel zur monoklinen a-b-Ebene die folgende Schichtenfolge:

A a B	C b A	B c C	A a B
I	II	III	IV

Die polarisierende Wirkung der Rh^{3+} -Ionen hat nun zur Folge, daß die Abstände zwischen den einzelnen Bromschichten nicht mehr gleich sind.

Die Entfernungen zwischen A und B, C und A und B und C werden im Vergleich zu B - C, A - B und C - A verkürzt.

Durch die Kationen erfolgt also eine Verzerrung der kubischen Anordnung der Bromionen. Aus diesem Befund wird auch die leichte Spaltbarkeit der Rhodium(III)-bromid-Kristalle parallel zur Blättchenebene erklärlich.

Betrachtet man die Anordnung der Schichtengruppen I, II, III, IV senkrecht zur Blättchenebene, also in Richtung der pseudohexagonalen C-Achse, so ist erst wieder jede vierte Gruppe mit der Ausgangsgruppe identisch. Aus diesem Grunde ergibt sich der fast dreimal größere Wert der pseudohexagonalen c-Achse von $c = 18,0 \text{ \AA}$.

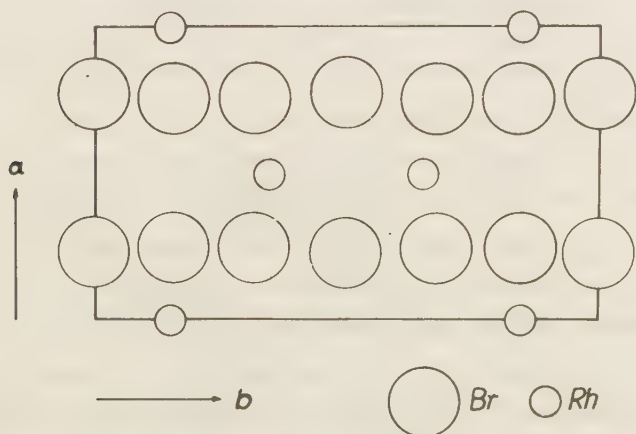


Abb.12 Projektion der Elementarzelle von Rhodium(III)-bromid auf die a-b-Ebene

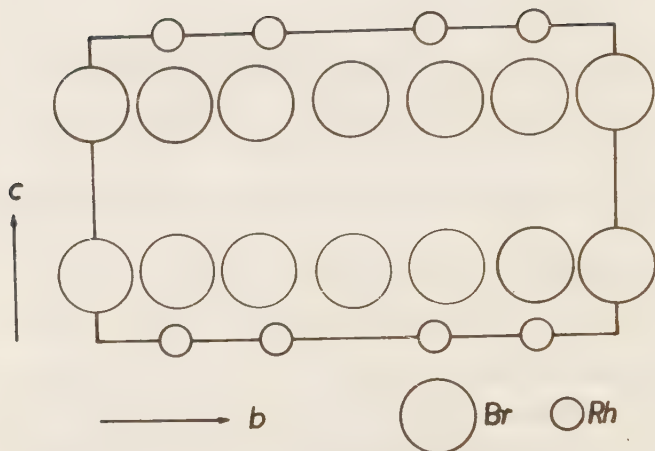


Abb.13 Projektion der Elementarzelle von
Rhodium(III)-bromid auf die b-c-Ebene

Im Prinzip findet sich ein Aufbau aus hexagonalen Schichten auch beim Chrom(III)-chlorid ^{40) 41)}. Die Struktur von CrCl_3 besitzt jedoch eindeutig hexagonale Symmetrie. Daß beim Rhodium(III)-bromid nur eine monokline Beschreibung möglich ist, liegt in der unterschiedlichen Anordnung der Schichten zueinander begründet. Während bei der CrCl_3 -Struktur nacheinander jeweils eine Verschiebung in Richtung äquivalenter a-Achsen erfolgt, werden beim Rhodium(III)-bromid in der gleichen Weise wie beim AlCl_3 ¹⁹⁾, IrCl_3 ⁴⁾ und RhCl_3 ²⁾ aufeinanderfolgende Schichten nur in einer Richtung um ein Drittel der a-Achse verschoben.

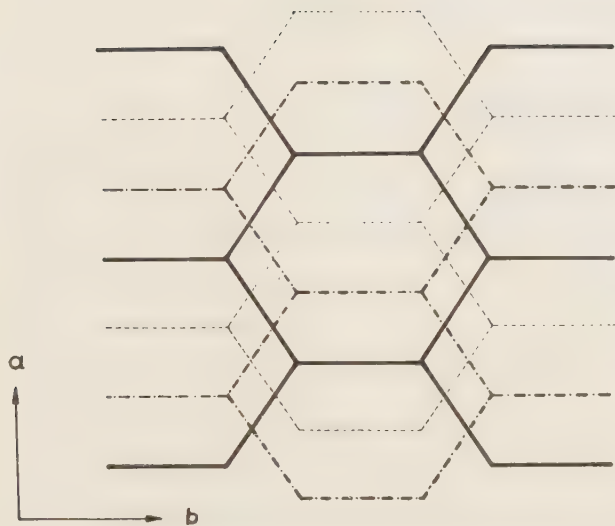


Abb. 14 Anordnung der Schichten beim Rhodium(III)-bromid
in Projektionsrichtung der pseudohexagonalen
c-Achse (nur das Kationengitter ist schematisch
gezeichnet)

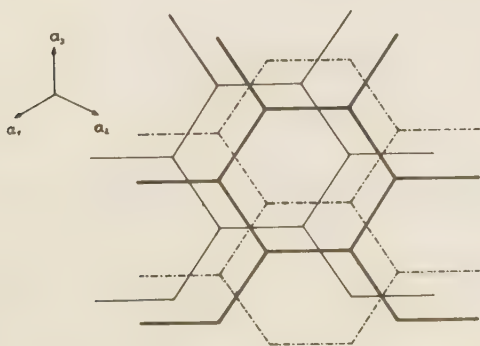


Abb. 15 Anordnung der Schichten beim CrCl_3

5. Untersuchungen am Rhodium(III)-jodid

=====

5.1 Indizierung der Pulveraufnahmen

Diagramme von Pulveraufnahmen sind für jede Verbindung charakteristisch. Aus der Anordnung der Interferenzlinien zueinander und aus ihrer Intensität kann man in günstigen Fällen Rückschlüsse auf den Strukturtyp der betreffenden Substanz vornehmen.

Die Pulveraufnahmen von RhBr_3 und RhJ_3 besitzen das gleiche Interferenzmuster. Die weitgehende Übereinstimmung in der Anordnung der Linien gestattete die Indizierung der Aufnahmen des Rhodium(III)-jodids.

Über eine Ausgleichsrechnung ergaben sich für die monoklinen Gitterkonstanten

$$a = 6,77 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 11,72 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 6,83 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$\beta = 109,3 \pm 0,1^\circ$$

5.2 Isotypie von RhBr_3 und RhJ_3

Zur Stützung der angenommenen Isotypie zwischen RhBr_3 und RhJ_3 wurden für RhJ_3 die Reflexintensitäten J_0 einer Guinieraufnahme mit den berechneten Werten J_c verglichen. Die Berechnung erfolgte mit den vom RhBr_3 übernommenen Parametern:

$$4 \text{ Rh in } 4 \text{ (g)} \pm \left[0 \ y \ 0 \ ; \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} + y \ 0 \right]$$

$$\text{mit } y = 0,167$$

$$4 \text{ J in } 4 \text{ (i)} \pm \left[x \ 0 \ z \ ; \ \frac{1}{2} + x \ 0 \ z \right]$$

$$\text{mit } x = 0,229 \ ; \ z = 0,224$$

$$8 \text{ J in } 8 \text{ (j)} \pm \left[x \ y \ z \ ; \ x \ \bar{y} \ z \ ; \right. \\ \left. \frac{1}{2} + x \ \frac{1}{2} + y \ z \ ; \ \frac{1}{2} + x \ \frac{1}{2} - y \ z \right]$$

$$\text{mit } x = 0,248 \ ; \ y = 0,175 \ ;$$

$$z = 0,778.$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9 Vergleich von beobachteten Intensitäten I_o der Guinieraufnahme von RhJ_3 und berechneten Intensitäten I_c

Nr.	hkl	I_o	I_c
1	001	8	188,38
2	020	4	29,05
3	20 $\bar{1}$ 130	3	5,96 21,92
4	002 200	7	78,38 87,32
5	13 $\bar{1}$	7	168,44
6	131 20 $\bar{2}$	10	354,31 174,32
7	13 $\bar{3}$ 33 $\bar{1}$	10	105,20 119,44
8	33 $\bar{2}$ 061	1	17,00 12,90
9	260 40 $\bar{2}$ 062 331 33 $\bar{3}$	5	19,99 9,71 17,61 19,21 16,56
10	004 170	3	21,89 1,29
11	26 $\bar{2}$	3	54,17

Wie Tabelle 9 zeigt, werden die gefundenen Intensitäten befriedigend wiedergegeben. Die Isotypie zwischen RhBr_3 und RhJ_3 scheint zu bestehen. Eine Verfeinerung der Strukturparameter erschien wegen der zahlreichen Koinzidenzen wenig sinnvoll.

6. Experimenteller Teil

=====

6.1 Darstellung der Rhodium(III)-halogenide

6.11 Rhodium(III)-bromid

Reaktionsgleichung:

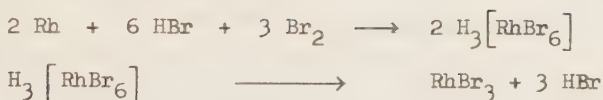


Feinkörniges Rhodiummetall wurde in der Apparatur (Abb. 3) längere Zeit im Bromstrom auf 450°C erhitzt. Unter Volumenvergrößerung bildete sich ein dunkelbraunes Pulver. Das entstandene Reaktionsprodukt wurde in einem Achatmörser verrieben und erneut bromiert. Dieses Verfahren wurde so lange wiederholt, bis die zur Kontrolle angefertigten Debyeogramme keine Interferenzlinien des metallischen Rhodiums mehr aufwiesen. Die Analyse des braunen Pulvers ergab, daß sich RhBr_3 gebildet hatte.

gef.: 30,6 % Rh	ber.: 30,04 % Rh
	(für
69,2 % Br	RhBr_3) 69,96 % Br

Schneller gelangt man zum Rhodium(III)-bromid, wenn man das folgende Verfahren zur Darstellung benutzt.

Reaktionsgleichung:



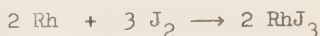
Rhodiumschwamm wurde in einem Rundkolben, der einen Rückflußkühler trug, mit einem Gemisch aus Brom und 48%iger Bromwasserstoffsäure mittels einer Pilzheizhaube erhitzt. Nach etwa fünfzig Stunden hatte sich das Metall vollständig gelöst. Die erhaltene dunkelbraune Lösung wurde mit einem Oberflächenverdampfer bis zur Trockene eingedampft und die zurückbleibende schwarze Masse in Gegenwart von Brom durch längeres Erhitzen auf 400°C entwässert. Pulveraufnahmen deuteten auf einen schlechten Ordnungszustand des Präparates. Die Analyse ergab RhBr_3 .

6.12 Rhodium(III)-jodid



Eine wässrige Lösung von RhCl_3 wurde unter Rühren mit einer konzentrierten Kaliumjodidlösung versetzt. Es bildete sich sofort ein feinkörniger Niederschlag, der mit Wasser und Aceton gewaschen wurde. Das erhaltene Produkt erwies sich jedoch als röntgenamorph.

Um kristallines Rhodium(III)-jodid zu erhalten, wurde das folgende Verfahren angewandt:



Feines Rhodumpulver und doppelt sublimiertes Jod im Molverhältnis 1 zu 3,1 wurden im Vakuum in eine Glasampulle eingeschmolzen und im elektrischen Ofen auf 380 - 400°C erhitzt. Nach etwa zehn Tagen Reaktionsdauer hatte sich der größte Teil des Jods umgesetzt. Die Ampulle enthielt ein schwarzes Pulver, das durch Chloroform von dem nicht umgesetzten Jod getrennt wurde.

Die Analyse ergab RhJ_3 .

gef.: 18,1 % Rh	für RhJ_3 ber.: 17,63 % Rh
81,7 % J	82,37 % J

6.2 Analyse der Rhodium(III)-halogenide

6.21 Metallbestimmung

Rhodiumhalogenide lassen sich in einem trockenen Wasserstoffstrom bei Rotglut zum Metall reduzieren ¹²⁾.



Die zu untersuchenden Halogenide wurden in einem Platinschiffchen eingewogen und in ein Quarzrohr gebracht, das sich in einem Widerstandsofen befand (Abb. 16). Durch Stickstoff wurde die Luft aus dem Rohr entfernt und dann gereinigter Wasserstoff (1 ml/min) über die Substanz geleitet. Um Sublimationsverluste zu vermeiden, wurde langsam innerhalb von drei bis vier Stunden auf 600°C aufgeheizt. Durch eine kurzzeitige Temperatursteigerung auf 850°C konnte eine vollständige Reduktion erreicht werden. Damit das gebildete Rhodium beim Abkühlen keinen Wasserstoff aufnahm, wurde zum Schluß H_2 durch N_2 ersetzt. Das Rhodium kam direkt zur Auswaage.

Die zur Kontrolle angefertigten Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten nur Reflexe des Rhodiums.

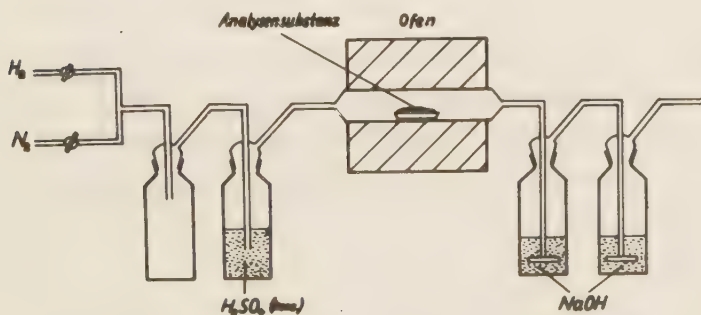


Abb. 16 Versuchsanordnung zur Analyse von Edelmetallhalogeniden

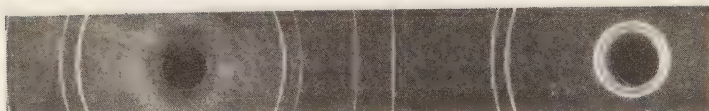


Abb. 17 Debyeogramm des Rhodiums,
Reduktionsprodukt von RhBr_3
im Wasserstoffstrom

6.22 Halogenbestimmung

Der bei der Reduktion gebildete Halogenwasserstoff wurde in zwei Waschflaschen, die verdünnte Kalilauge enthielten, absorbiert. Nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde die halogenidhaltige Lösung mit 0,1 n Silbernitratlösung titriert. Die Anzeige des Äquivalenzunktes erfolgte potentiographisch; benutzt wurde ein Metrohm Potentiograph E 336.

Für die Jodbestimmung mußte das Analysenverfahren etwas abgewandelt werden, da sich ein Teil des gebildeten Jodwasserstoffs schon vor der Absorption zersetzte. In diesem Falle gelangte mit dem Wasserstoffstrom elementares Jod in die Kalilauge, in der es in Hypojodid und Jodid bzw. Jodat disproportionierte.

Um den Jodgehalt als Jodid bestimmen zu können, wurde das Jodat mit schwefliger Säure, die im Überschuß zugesetzt wurde, reduziert. Die nicht verbrauchte schweflige Säure wurde durch Erhitzen vertrieben und das Jodid anschließend argentometrisch titriert.

Analysenbeispiel

(Analyse des braunen Pulvers, erhalten durch Bromierung von Rh bei 450°C)

Rhodiumbestimmung

Einwaage	:	132,4mg
Auswaage	:	40,5mg

$$\%Rh = \frac{40,5}{132,4} \cdot 100 = \underline{30,59}$$

Bromidbestimmung

Die angesäuerte Absorptionslösung wurde auf 250 ml aufgefüllt. Davon wurden 100 ml entnommen und mit 0,1n Silbernitratlösung titriert. Der Verbrauch betrug 4,59 ml. Einem ml 0,1n Silbernitratlösung entsprechen 7,9916 mg Br.

$$\%Br = \frac{4,59 \cdot 2,5 \cdot 7,9916}{132,4} \cdot 100 = 69,26$$

6.3 Magnetische Messungen

Die Ermittlung der magnetischen Eigenschaften des Rhodium(III)-bromids bzw. -jodids erfolgte nach der GOUYschen Zylindermethode ¹⁶⁾ unter Verwendung eines Magneten B-E-10 C 8 der Fa. Brucker Physik (Karlsruhe). Ausgeführt wurden die Messungen an feingepulverten Proben, die unter Vakuum in dünne Glasröhrchen eingeschmolzen worden waren. Die bei verschiedenen Feldstärken auftretende scheinbare Gewichtsänderung wurde mit einer Mikrowaage bestimmt.

Aus dieser Gewichtsänderung, die der magnetischen Feldstärke proportional ist, läßt sich die Suszeptibilität nach der folgenden Formel berechnen:

$$\chi_g \cdot 10^6 = \frac{2g \cdot l \cdot \Delta m_{\text{kor}}}{m \cdot H_{\text{max}}^2} = \frac{1,963 \cdot \Delta m_{\text{kor}}}{m \cdot H_{\text{max}}^2}$$

χ_g = Grammsuszeptibilität

$\Delta m_{\text{kor.}}$ = korrigierte Gewichtsänderung in mg

l = Substanzhöhe in cm

m = Einwaage in g

H_{max} = magnetische Feldstärke in Gauß

Als Feldstärken wurden die mit KCl und $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ geeichten Feldstärken eingesetzt.

Tabelle 10

Ampere	$H_{\max}^2 \cdot 10^{-6}$
1,2	2,45
2,3	9,35
3,4	21,06
4,5	35,83
5,6	53,36
6,7	72,88
7,8	90,23
8,9	105,54
10,0	118,58
11,0	129,66

Der Magnetismus des leeren Röhrchens wurde für die zur Messung verwendeten Feldstärken gesondert ermittelt und bei den Berechnungen berücksichtigt. Für die Genauigkeit der Messung ist es wesentlich, eine möglichst gleichmäßige Füllung des Gläseröhrchens zu erreichen. Die Gleichung für die Suszeptibilität gilt nur, wenn die zu untersuchende Substanz vom Punkt maximaler Feldstärke bis zum Punkt $H = 0$ reicht. Die Füllhöhe muß bei der verwendeten Meßordnung mindestens 10 cm betragen.

Die genauen Messungen erfolgten nur bei Raumtemperatur, da orientierende Messungen ergaben, daß der Magnetismus von RhBr_3 und RhJ_3 praktisch temperaturunabhängig ist.

Tabelle 11 Meßwerte von RhBr_3

Bei einer Substanzeinwaage von $m=1,2818 \text{ g}$
 betrug die Füllhöhe $l = 11 \text{ cm}$.

$H_{\text{max}}^2 \cdot 10^{-6}$	$\Delta m \text{ [mg]}$	$\Delta m_{\text{kor.}}$	$\Delta m / H_{\text{max}}^2$	$\chi_g \cdot 10^6$
2,45	0,025	-0,019	-0,00776	-0,1306 ")
9,35	-0,093	-0,107	-0,01145	-0,1928 ")
21,06	-0,293	-0,220	-0,01045	-0,1760 ")
35,83	-0,592	-0,365	-0,01019	-0,1716
53,36	-0,974	-0,537	-0,01006	-0,1695
72,88	-1,395	-0,726	-0,00996	-0,1678
90,23	-1,795	-0,900	-0,00998	-0,1680
105,54	-2,145	-1,047	-0,00992	-0,1671
118,58	-2,461	-1,182	-0,00997	-0,1679
129,66	-2,740	-1,296	-0,00999	-0,1684

") Diese Werte wurden bei der Mittelung nicht berücksichtigt, da sie wegen der geringen Gewichtsänderung ungenau sind.

Als Mittelwert ergibt sich für die Grammsuszeptibilität

$$\chi_g = -0,1686 \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

Mit einem Formelgewicht von $342,63 \text{ g}$ pro Mol für RhBr_3 berechnet sich die Molsuszeptibilität zu

$$\chi_{\text{mol}}^{\text{unkor.}} = -57,77 \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabelle 12 Meßwerte von RhJ_3

Bei einer Substanzmenge von $m = 0,5505 \text{ g}$
wurde eine Füllhöhe von $l = 14,8 \text{ cm}$ erreicht

$H_{\text{max}}^2 \cdot 10^{-6}$	$\Delta m [\text{mg}]$	$\Delta m_{\text{kor.}}$	$\Delta m / H_{\text{max}}^2$	$\chi_g \cdot 10^6$	
2,45	0,007	-0,019	-0,00776	-0,4466	"
9,35	-0,077	-0,070	-0,00749	-0,4303	"
21,06	-0,256	-0,153	-0,00727	-0,4175	"
35,83	-0,501	-0,244	-0,00681	-0,3914	"
53,36	-0,815	-0,354	-0,00663	-0,3813	"
72,88	-1,184	-0,479	-0,00657	-0,3777	
90,23	-1,514	-0,573	-0,00635	-0,3650	
105,54	-1,804	-0,656	-0,00622	-0,3572	
118,58	-2,078	-0,752	-0,00634	-0,3645	
129,66	-2,312	-0,821	-0,00633	-0,3639	

"")Diese Werte wurden bei der Mittelung nicht berücksichtigt,
da sie wegen der geringen Gewichtsänderung ungenau sind.

Die Grammsuszeptibilität beträgt im Mittel

$$\chi_g = -0,3656 \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

Mit einem Formelgewicht von $483,62 \text{ g pro Mol}$ ergibt sich
für RhJ_3 eine Molsuszeptibilität

$$\chi_{\text{mol}}^{\text{unber.}} = -176,8 \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

4 Dichtebestimmung

Die Dichtebestimmung erfolgte mit einem 2 ml-Pyknometer. Die Bestimmungen wurden beim RhBr_3 an Kristallen und beim RhJ_3 an pulverförmigem Material vorgenommen. Als Pyknometerflüssigkeit diente n-Hexan ($D_{\text{Fl}} = 0,658 \text{ g pro cm}^3$ bei 24°C). Da durch anhaftende und eingeschlossene Gase Fehler in der Dichtebestimmung hervorgerufen werden können, wurde die Pyknometerflüssigkeit erst nach sorgfältiger Entgasung der Substanz im Vakuum zugegeben.

$$D = \frac{G_3 - G_1}{G_2 + G_3 - G_1 - G_4} D_{\text{Fl}}$$

G_1 = Leergewicht des Pyknometers

G_2 = Pyknometer + Flüssigkeit

G_3 = Pyknometer + Substanz

G_4 = Pyknometer + Substanz + Flüssigkeit

D_{Fl} = Dichte der Flüssigkeit

aus den Werten

$$G_1 = 25,2004 \text{ g} \quad G_2 = 27,4700 \text{ g}$$

$$G_3 = 25,5881 \text{ g} \quad G_4 = 27,8127 \text{ g}$$

ergibt sich aus der oben angegebenen Gleichung für die

Dichte von Rhodium(III)-bromid ein Wert von

$$D = 5,56 \text{ g/cm}^3.$$

Für RhJ_3 wurden mit n-Hexan bei 24°C die folgenden Werte gemessen:

$$G_1 = 25,2003 \text{ g} \qquad G_2 = 27,4700 \text{ g}$$

$$G_3 = 25,5523 \text{ g} \qquad G_4 = 27,7858 \text{ g}$$

Die Dichte von Rhodium(III)-jodid beträgt $6,40 \text{ g/cm}^3$.

6.5 Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle

Die Zahl der Formeleinheiten Z einer Elementarzelle ergibt sich aus der Gleichung:

$$Z = \frac{D \cdot V \cdot N_L}{M}$$

Es bedeuten:

D = Dichte der Substanz

V = Zellvolumen

N_L = Loschmidtsche Zahl ($6,022 \cdot 10^{23}$)

M = Formelgewicht der Substanz

Beim Rhodium(III)-bromid erhält man für das Zellvolumen $V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin\beta = 408 \text{ \AA}^3$. Das Formelgewicht beträgt 342,6.

$$Z = \frac{5,56 \cdot 408 \cdot 10^{-24} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{342,6} = 3,98$$

Mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle ergibt sich die Röntgengichte $D_{\text{Rö}}$ zu:

$$D_{\text{Rö}} = \frac{M \cdot Z}{N_L \cdot V} = \frac{342,6 \cdot 4}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 408 \cdot 10^{-24}}$$

$$D_{\text{Rö}} = 5,59 \text{ g/cm}^3$$

Entsprechend findet man für die Zahl der Formeleinheiten Z beim Rhodium(III)-jodid mit

$$D = 6,40 \text{ g/cm}^3$$

$$V = 482,7 \text{ \AA}^3$$

$$N_L = 6,022 \cdot 10^{23}$$

$$M = 483,64 \text{ g}$$

$$Z = \frac{6,40 \cdot 482,7 \cdot 10^{-24} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{483,64} = 3,85$$

Die Röntgendichte $D_{R\ddot{o}}$ des Rhodium(III)-jodids beträgt unter der Annahme von vier Formeleinheiten in der Elementarzelle:

$$D_{R\ddot{o}} = \frac{483,64 \cdot 4}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 482,7 \cdot 10^{-24}} = 6,65 \text{ g/cm}^3$$

6.6 Röntgenographische Untersuchungen

6.61 Pulveraufnahmen

6.611 Debye-Scherrer-Aufnahmen

Die Debyeogramme wurden in einer Debye-Scherrer-Kamera der Firma Siemens mit einem Durchmesser von 57,3 mm nach der Methode von STRAUMANIS ³⁵⁾ aufgenommen. Für die Preparate wurden Markröhrchen aus Lindemann-Glas mit einem Durchmesser von 0,3 mm und einer Wandstärke von 0,01 mm eingesetzt. Um zu verhindern, daß sich die Kristallplättchen parallel zur Markrohrchenwand anordneten, wurden sie mit Lycopodiumpulver vermischt.

6.612 Guinier-Aufnahmen

Zur Anfertigung der Guinier-Aufnahmen diente eine Guinier-De Wolff-II-Kamera der Firma NONIUS, Delft. Für die Pulveraufnahmen wurde ebenso wie für die Einkristallaufnahmen doppelseitig beschichteter Röntgenfilm (Adox Doneo) benutzt. Die Röntgenstrahlung (Cu $K\alpha$, 35 kV, 20 mA) lieferte ein Kristalloflex 4-Gerät der Firma Siemens. Die Vermessung der Interferenzlinien erfolgte mit einem Komparator, der es gestattete, die Lage scharfer Linien mit einer Genauigkeit von 0,1 mm abzulesen.

Die aus den Pulveraufnahmen erhaltenen Beugungswinkel wurden mit Hilfe der Eichsubstanz Si korrigiert. Für die Eichsubstanz wurden die Beugungswinkel mit einer kubischen Gitterkonstanten ¹⁾ von $a = 5,4305 \text{ \AA}$ berechnet. (Benutzte Strahlung: Cu $K\alpha$ mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Die Berechnung der $\sin^2\psi$ -Werte für alle (hkl) der Rhodiumhalogenide erfolgte nach der Indizierungsformel für monokline Systeme:

$$\sin^2\psi = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2}{a^2 \cdot \sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \cdot \sin^2\beta} - \frac{2hl \cdot \cos\beta}{ac \cdot \sin^2\beta} \right]$$

Tabelle 13 Vergleich von berechneten und experimentellen $\sin^2 \theta$ -Werten des RhBr_3

Nr.	Inten- sität	θ	$\sin^2 \theta$ exp. · 10 ³	$\sin^2 \theta$ ber. · 10 ³	h	k	l
1	70	7,37	16,46	16,46	0	0	1
2	15	8,17	20,19	20,22	0	2	0
3	14	8,52	21,85	21,93	1	1	0
4	18	14,45	62,27	62,32	2	0	1
				62,37	1	3	0
5	9	14,88	65,94	65,82	0	0	2
6	16	15,12	68,04	68,00	1	3	1
7	120	17,41	89,53	89,65	1	3	1
8	1	19,10	107,07	106,54	1	3	2
9	1	22,10	141,54	140,94	3	1	1
10	5	22,80	150,17	149,84	1	3	2
				150,67	2	0	3
11	16	24,95	177,94	177,99	1	3	3
12	50	25,25	181,95	181,96	0	6	0
				181,38	3	3	1
13	6	26,42	197,98	198,27	3	3	2
				198,40	0	6	1
14	3	29,62	244,28	244,21	2	0	4
				244,27	2	6	1

Nr.	Inten- sität	λ	$\sin^2 \lambda \exp.$ · 10 ³	$\sin^2 \lambda \text{ber.}$ · 10 ³	h	k	l
15	2	29,95	249,25	249,28	4	0	2
				249,46	2	6	0
16	4	30,86	263,11	263,30	0	0	4
				263,43	4	2	1
17	5	31,45	272,23	271,99	2	6	2
18	1	34,70	324,08	323,81	1	5	3
				324,08	4	4	1

Die Abb. 18 zeigt eine Guinier-Aufnahme von Rhodium(III)-bromid, das durch chemischen Transport bei 820°C gebildet wurde.

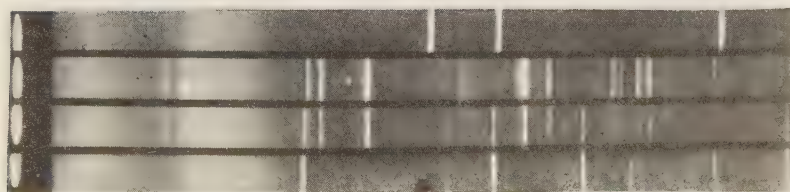


Abb. 18 Guinier-Aufnahme von RhBr_3
(von oben nach unten Rh, RhBr_3 , $\text{RhBr}_3 + \text{Si}$, Si)

Die Pulveraufnahmen lieferten über eine Ausgleichsrechnung mit 15 Werten die folgenden genaueren Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a &= 6,27 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 10,84 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 6,35 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \beta &= 109,0^\circ \pm 0,1^\circ \end{aligned}$$

Abb. 19 zeigt ein Pulverdiagramm von RhJ_3 , das durch Umsatz von metallischem Rhodium mit Jod bei 400°C erhalten wurde.

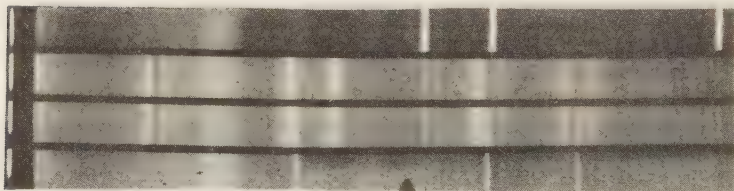


Abb. 19 Guinier-Aufnahme von RhJ_3
(von oben nach unten Rh, RhJ_3 + Rh, RhJ_3 + Rh + Si, Si)

Tabelle 14 Vergleich von experimentellen und
berechneten $\sin^2 \nu$ -Werten von RhJ_3

Nr.	ν	$\sin^2 \nu \text{ exp.}$ $\cdot 10^3$	$\sin^2 \nu \text{ ber.}$ $\cdot 10^3$	h k l
1	6,89	14,39	14,26	0 0 1
2	7,55	17,27	17,29	0 2 0
3	13,37	53,47	53,42	2 0 $\bar{1}$
			53,45	1 3 0
4	13,80	56,90	57,02	0 0 2
5	13,97	58,28	58,17	2 0 0
			58,20	1 3 $\bar{1}$
6	16,15	77,36	77,21	1 3 1
			77,18	2 0 $\bar{2}$
7	23,22	155,44	155,54	3 3 $\bar{1}$
			155,62	0 6 0
8	24,35	169,99	169,79	3 3 $\bar{2}$
			169,88	0 6 1
9	27,50	213,21	212,65	0 6 2
			213,68	4 0 $\bar{2}$
			213,80	2 6 0
10	28,39	226,07	226,22	4 2 $\bar{1}$
			226,37	1 7 0
11	28,84	232,68	232,68	4 0 0
			232,81	2 6 $\bar{2}$

Bei einem Vergleich der Guinier-Aufnahme von RhBr_3 und RhJ_3 läßt sich leicht erkennen, daß beide Verbindungen ähnliche Interferenzmuster hervorrufen. Die Strichdiagramme der Pulveraufnahmen von RhBr_3 und RhJ_3 sind in Abb. 20 gegenübergestellt. Die ähnliche Anordnung der Linien gestattet auch für das Rhodium(III)-jodid eine monokline Indizierung.

Für die Gitterkonstanten ergaben sich aus der Ausgleichsrechnung mit 10 Reflexen die folgenden Werte:

$$a = 6,77 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 11,72 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 6,83 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$\beta = 109,3 \pm 0,2^\circ$$

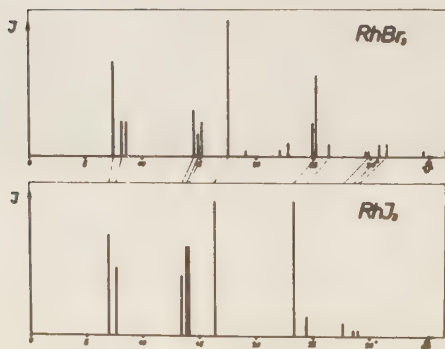


Abb. 20 Strichdiagramm von Guinier-Aufnahme des RhBr_3 und RhJ_3

6.62 Einkristallaufnahmen

Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen wurden mit Hilfe einer integrierenden Kamera der Firma NONIUS, Delft, mit einem Radius von 28,65 mm angefertigt; die Precession-Kamera stammte von der gleichen Firma.

Die durch Transportreaktion erhaltenen Kristalle wurden mit einem Polarisationsmikroskop untersucht. Sie erwiesen sich durchweg als verzwilligt. Optisch homogen erscheinende Teile wurden mit einer Rasierklinge vorsichtig herausgeschnitten und anschließend in dünnwandige Markröhrchen aus Lindemannglas eingeklebt. Von diesen einheitlichen Kristallstückchen wurden Drehkristall-, Weissenberg- und Precessionaufnahmen mit gefilterter Cu- und Mo-Strahlung hergestellt.

6.621 Drehkristallaufnahmen

Bei Drehung um die Achse $[100]$ ergaben sich aus der Drehkristallaufnahme für das Rhodium(III)-bromid folgende Schichtlinienabstände $2e$:

1. Schichtlinie: 14,5 mm
2. Schichtlinie: 32,3 mm
3. Schichtlinie: 62,5 mm

Die Berechnung der Translationsperiode $T_{[100]} = a$ erfolgte nach den Gleichungen:

$$\operatorname{tg} \mu = \frac{2e}{2R} \quad \sin \mu = \frac{n \cdot \lambda}{a}$$

$$a = \frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu}$$

Es bedeuten:

- e = Schichtlinienabstand in mm
- R = Kameraradius in mm
- n = Nummer der Schichtlinie
- λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung
in Å (Cu-K α : 1,5418 Å)

n	lg 2e	lg tg μ	lg sin μ	a
1	1,16137	0,40322-1	0,38971	6,285
2	1,50920	0,75105-1	0,69122	6,278
3	1,79588	0,03773	0,86760	6,274

Als Mittelwert erhält man:

$$a = 6,279 \pm 0,01 \text{ Å.}$$

Die Drehkristallaufnahmen bei Drehung um die Achse [100] lieferten folgende Schichtlinienabstände 2e

- 1.Schichtlinie: 8,25 mm
- 2.Schichtlinie: 17,0 mm
- 3.Schichtlinie: 27,0 mm

Die Berechnung erfolgte in der gleichen Weise wie vorher:

n	lg 2e	lg tg μ	lg sin μ	b
1	0,41645	0,15830-1	0,15421-1	10,81
2	1,22272	0,46457-1	0,44689-1	10,84
3	1,43136	0,67321-1	0,62972-1	10,85

Als Mittelwert ergibt sich:

$$b = 10,83 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

6.622 Weißenbergaufnahmen

.....

Die Weißenbergaufnahmen dienten zur Bestimmung der relativen Intensitäten und der Auslöschungsbedingungen. Um die Reflexe eindeutig indizieren zu können, wurden von sämtlichen angefertigten Weißenbergaufnahmen nach der Methode von BUERGER ⁶⁾ die entsprechenden reziproken Gitter gezeichnet. Höhere Schichtliniendiagramme wurden nach dem "equi-inclination"-Verfahren ⁷⁾ aufgenommen.

In Abb. 21 ist das reziproke Gitter einer Äquatorschichtlinie bei Drehung um $[010]$ abgebildet. Aus dem Winkel zwischen den reziproken Achsen und der Maschenweite wurden die Gitterkonstanten β und c abgeleitet. Der reziproke Winkel β'' wurde mit 71° gemessen; für c'' ergab sich eine Länge von 25,7 mm.

Aus den Gleichungen:

$$\beta = 180^\circ - \beta^* \quad \text{und}$$

$$c = \frac{\lambda \cdot 100}{c^* \cdot \sin \beta}$$

erhält man für β :

$$\beta = 180^\circ - 71^\circ = 109^\circ$$

und für c :

$$c = \frac{1,5418 \cdot 100}{25,7 \cdot 0,945} = 6,34 \text{ \AA}$$

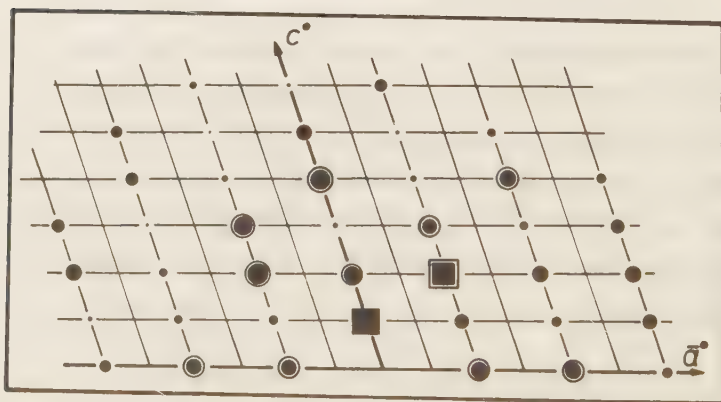


Abb. 21 Reziprokes Gitter, erhalten aus einer
Weissenbergaufnahme bei Drehung um $[010]$
(Äquatorschichtlinie)

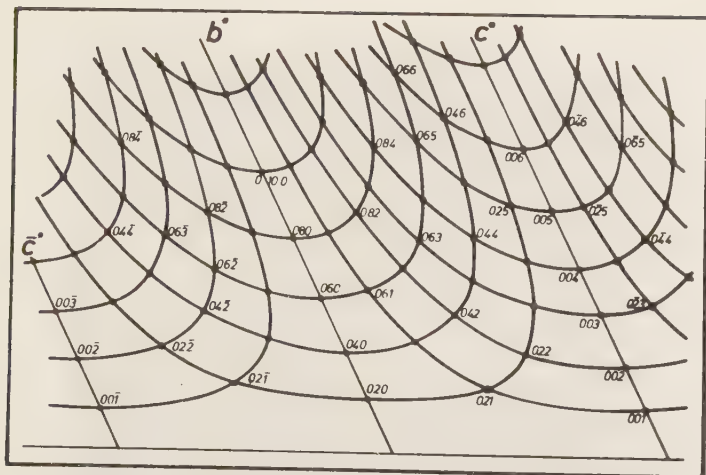


Abb.22 Indizierung der Aquator-Weissenberg-Aufnahme bei Drehung um $[100]$

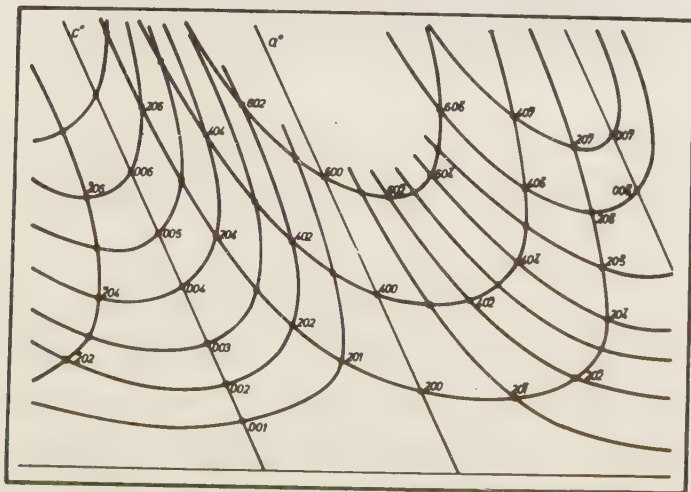


Abb.23 Indizierung der Aquator-Weissenberg-Aufnahme bei Drehung um $[010]$

Tabelle 15 Geschätzte Intensitäten der (h 0 l)-Reflexe
von RhBr_3

h							
6	5	0,1	30	44			
5	x						
4	200	20	8	0,2	25	44	
3	x						
2	220	25	370	100	4	0,2	17
1	x						
0	x	800	140	6	165	76	0,1
	0	1	2	3	4	5	6
-1	x						
-2	220	90	1000	220	2	0,2	28
-3	x						
-4	200	38	50	20	90	15	
-5	x						
-6	5	25	55	30	4		

l



Abb. 24 Precessionaufnahme von RhBr_3 , längs $[010]$,
Mo-Strahlung (Zr-Filter) 45 kV, 14 mA, $\mu = 30^\circ$

6.623 Precessionaufnahmen

.....

Precessionaufnahmen liefern direkt eine Abbildung des reziproken Gitters, so daß eine Entzerrung wie beim Weißberg-Verfahren entfällt. Ein weiterer Vorteil liegt in der geringeren Verfälschung der Intensitäten durch Absorption.

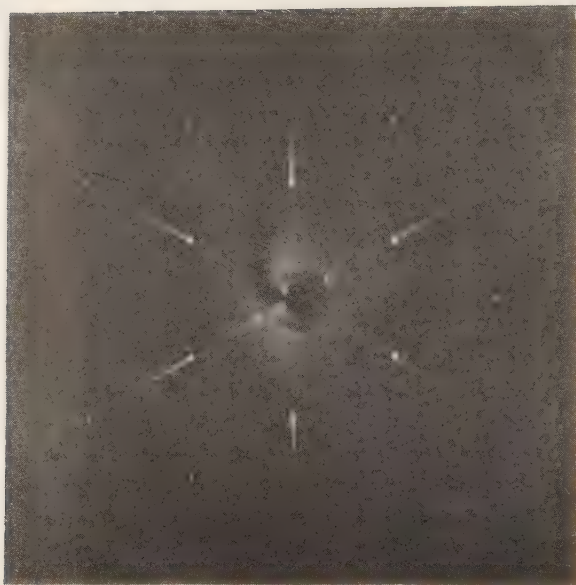


Abb. 25 Precessionaufnahme von RhBr_3 längs $[103]$,
(pseudohexagonale c-Achse), Mo (Zr) 45 kV,
14 mA; $\mu = 30^\circ$

Die Precessionaufnahmen dienten zur Überprüfung der Gitterkonstanten, vor allem des Winkels β . Die erhaltenen Werte stimmten im Rahmen der angegebenen Genauigkeit mit den aus den Weissenbergaufnahmen abgeleiteten Größen überein.

6.7 Intensitätsbestimmungen

Von den einzelnen Schichtlinien wurde jeweils eine Serie von Aufnahmen mit abgestuften Belichtungszeiten hergestellt. Zur Bestimmung der relativen Intensitäten wurde die Schwärzung der Reflexe auf den erhaltenen Weissenberg- und Precession-Aufnahmen in Abhängigkeit von der Belichtungszeit mit Hilfe eines Intensitätsvergleichsstreifens geschätzt. Die benutzte Intensitätsvergleichsskala enthielt 10 Abstufungen.

Die Intensitäten der Weissenberg-Aufnahmen ließen sich nur ungenau bestimmen, da sie zum Teil durch richtungsabhängige Absorption verfälscht waren. Auf die Parameter der einzelnen Atome dürften die Absorptionsfehler jedoch keinen wesentlichen Einfluß haben.

Eine zusätzliche Schwierigkeit bei der Bestimmung der Intensitäten ist durch die Ausbildung der Kristalle selbst gegeben. Die äußerst dünnen Kristallplättchen krümmen sich außerordentlich leicht. Die gekrümmten Kristalle aber liefern verzerrte Röntgenreflexe, deren Intensitätsauswertung zwangsläufig mit einem Fehler behaftet ist. Die Korrektur eines Fehlers ist praktisch kaum möglich, so daß die erhaltenen Intensitäten nur Näherungswerte darstellen.

Die Intensitäten von Pulveraufnahmen wurden mit Hilfe eines Siemens-Registerphotometerzusatzes zum Kompenso-graphen bestimmt.

Herrn Prof. Dr. Specht und seinen Mitarbeitern danke ich für die Benutzung der Rechenanlage und die großzügige Überlassung von Rechenzeiten.

6.8 Durchführung der Berechnungen

Die zur Strukturermittlung erforderlichen Berechnungen wurden an der Datenverarbeitungsanlage "ZUSE Z 23" des Mathematischen Instituts der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Benutzt wurden folgende Programme:

1. Intensitätsumrechnung von Weissenbergaufnahmen
2. Konvergenzfaktoren für $F_{(hkl)}$ und $F_{(hkl)}^2$
3. Berechnung der Strukturamplituden
4. Fourierkoeffizienten für zweidimensionale Schnitte aus $F_{(hkl)}$
5. Differentialsynthesen
6. Allgemeine Intensitätsberechnungen aus Pulveraufnahmen
7. Ausgleichsrechnungen für die Gitterkonstanten
8. Berechnung von $\sin^2 \psi$ für das monokline System
9. Intensitätsumrechnung von Precessionaufnahmen
10. Berechnung interatomarer Abstände
11. Bindungswinkel

Die Programme 1 bis 8 stellte Herr Prof. Dr. von Schnering, Münster, zur Verfügung; die Programme 9 bis 11 stammen von Herrn Dr.G. Thiele, Erlangen.

7. Literaturverzeichnis

=====

- 1) ASTM-Kartei, Index to the X-Ray Powder Data File,
American Society for Testing Materials, Philadelphia.
- 2) H. BARNINGHAUSEN und HANDA, J. less-common Metals
6, 226 (1964).
- 3) K. BRODERSEN und P. MACHMER, Z. Naturforsch. 17b,
127 (1962).
- 4) K. BRODERSEN und F. MOERS, Naturwissenschaften 52,
205 (1965).
- 5) K. BRODERSEN, G. THIELE und H. GAEDCKE, Z. anorg.
allg. Chem. 348, 162 (1966).
- 6) M.J. BUEGER, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr.,
Abt. A, 88, 356 (1934).
- 7) M.J. BUEGER, X-Ray Crystallography, J. Wiley,
New York (1958).
- 8) R. BUNSEN, Liebigs Ann. Chem. 146, 270 (1868).
- 9) D. CROWFOOT, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr.,
Abt. A, 90, 215 (1935).
- 10) F. EBERT, Z. anorg.allg. Chem. 196, 395 (1931).
- 11) V.M. GOLDSCHMIDT, Skr. norske Vidensk.-Akad. Oslo
1, 16 (1926).
- 12) G. GOLOUBKINE, Bull.Soc.chim. Belgique 24, 389 (1910).

- 13) G. GOLOUBKINE, Bull.Soc.chim.Belgique 24,
395 (1910); J. chem. Soc. (London) 100, 45 (1911).
- 14) A. GUTBIER und A. HÜTTLINGER, Ber.dtsch.chem.Ges.B.
Ber. 41, 212 (1908).
- 15) A. GUTBIER und A. HÜTTLINGER, Z. anorg. allg. Chem.
95, 247 (1916).
- 16) GOUY, Compt. rend. 109, 935 (1889).
- 17) M.A. HILL und F.E. BEAMISH, J. Amer.chem.Soc. 72,
4855 (1950).
- 18) INTERNATIONAL TABLES for X-Ray Crystallography,
Kynoch Press, Birmingham (1952).
- 19) J.A.A. KETELAAR, C.H. MACGILLAVRY und P.A. RENES,
Recueil Trav. chim. Pays-Bas 66, 501 (1947).
- 20) M.J. KOLBIN und A.N. RJABOV, Nachrichten der
Leningrader Universität 22, 121 (1959).
- 21) J. MEYER und M. KAWCZYK, Z. anorg.allg.Chem. 228,
300 (1936).
- 22) W. NOWACKI, Fouriersynthese von Kristallen,
Verlag Birkhäuser, Basel (1952).
- 23) L. PAULING, Proc. nat. Acad. Sci. USA 15, 712 (1929).
- 24) F. FUCHE, Ann. Chimie 9, 291 (1938).
- 25) P.A. RENES und C.H. MACGILLAVRY, Recueil Trav.chim.
Pays-Bas 64, 275 (1945).
- 26) O. RUFF, Z. anorg.allg.Chem. 41, 738(1928).

- 27) O. RUFF und E. ASCHER, Z. anorg.allg.Chem. 183,
204 (1929).
- 28) K. SAGEL, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse,
Springer-Verlag Berlin (1958).
- 29) H. SCHÄFER, Chemische Transportreaktionen,
Verlag Chemie, Weinheim (1962).
- 30) H.G. v. SCHNERING, Habilitationsschrift,
Universität Münster (1964).
- 31) H.G. v. SCHNERING, Z.anorg.allg.Chem.330,
170 (1964).
- 32) H.G. v. SCHNERING, K. BRODERSEN, F. MOERS,
H.K. BREITBACH, G. THIELE, J. less-common Metals
11, 288 (1966).
- 33) P.W. SELWOOD, Magnetochemistry, second edition,
Interscience Publishers, New York 78, (1956).
- 34) R. SHIONO und D.W.J. CRUICKSHANK, Acta cristallogr.
(Copenhagen) 11, 389 (1958).
- 35) M. STRAUMANIS und A. JEVINS, Die Präzisionsbe-
stimmung von Gitterkonstanten nach der asymme-
trischen Methode, Springer-Verlag Berlin, (1940).
- 36) J. VAN VLECK, Physic. Rev. 29, 727 (1927).
- 37) J. VAN VLECK, Physic. Rev. 30, 31 (1927).

- 38) J. VAN VLECK, *Physic. Rev.* 31, 587 (1928).
- 39) L. WÖHLER und W. MÜLLER, *Z. anorg.allg.Chem.*
149, 129 (1925).
- 40) N. WOOSTER, *Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr.,*
Abt. A, 74, 363 (1930).
- 41) W.H. ZACHARIASEN, *Z. Kristallogr., Mineralog.*
Petrogr., Abt. A, 82, 355 (1932).

Lebenslauf =====

Am 26. Juni 1936 wurde ich als Sohn des Ingenieurs Karl Recke und seiner Ehefrau Ilse, geb. Dellmann, in Hattingen/Ruhr geboren.

Eingeschult wurde ich im Herbst 1942 in die Heliand-Schule in Dortmund. Nach kriegsbedingter Umsiedlung besuchte ich die Volksschule in Rappoltsweiler/Elsaß und anschließend in Hattingen/Ruhr. Die ersten vier Klassen der Oberschule besuchte ich am Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Gymnasium in Hattingen. Nach dem Wiederaufbau meines Elternhauses im Herbst 1950 war ich Schüler des Helmholtz-Gymnasiums in Dortmund, wo ich im März 1957 die Reifeprüfung bestand.

Im Sommersemester 1957 begann ich mein Chemiestudium an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule in Aachen. Dort absolvierte ich im November 1960 die Diplom-Vorprüfung und im Juni 1964 die Diplom-Hauptprüfung. Meine Diplom-Arbeit und die Dissertation führte ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. K. Brodersen am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg aus.

